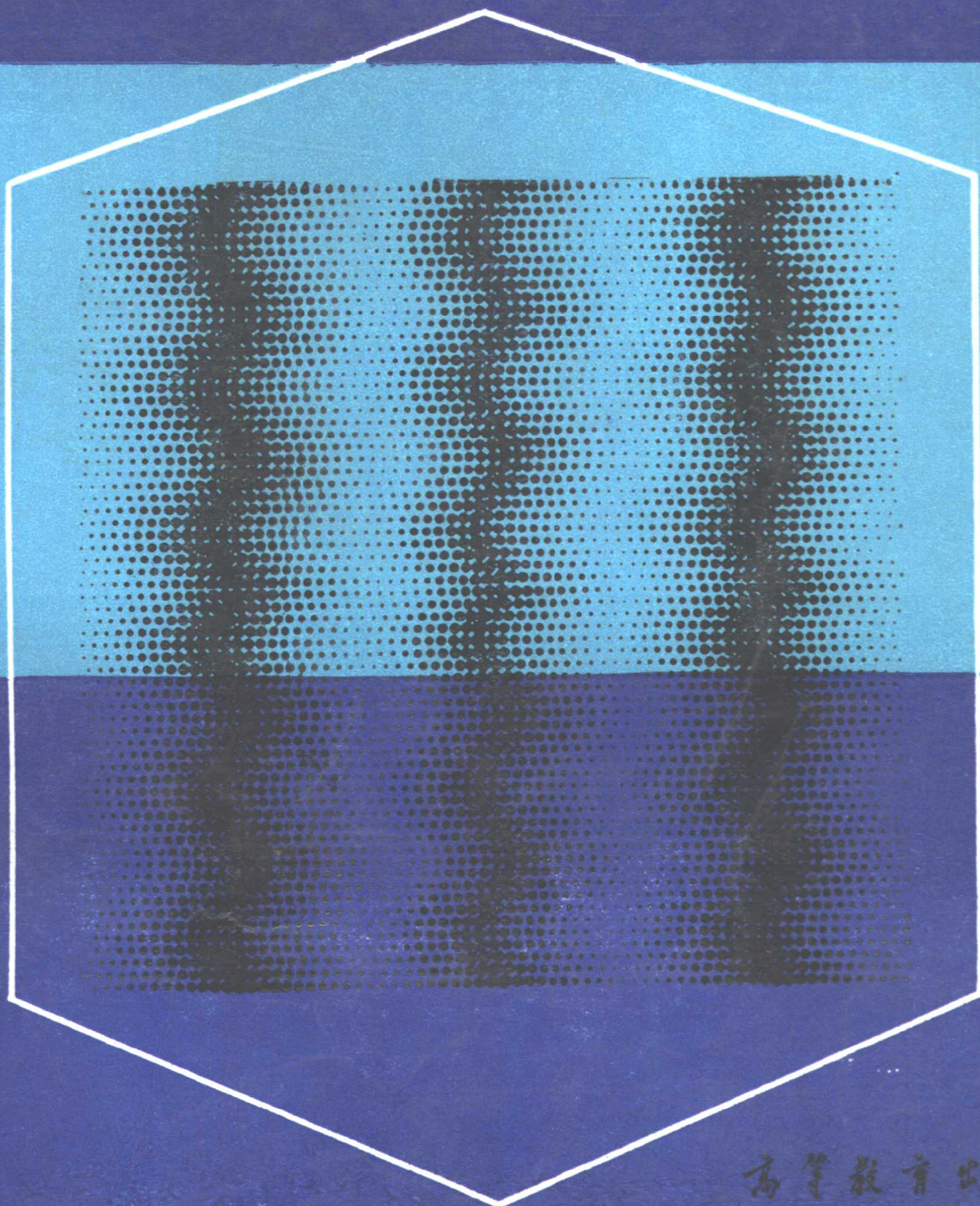


高等学校教材

大气环境化学

● 唐孝炎 主编



高等教育出版社

高等学校教材

大气环境化学

唐孝炎(主编) 李金龙 栗欣 陈旦华

高等教育出版社

内 容 简 介

全书共分八章,从大气环境的概貌着手,依次介绍了大气中对环境有影响的的重要组成部分的源、汇、循环、寿命和环境浓度;对流层中的化学,包括气态污染物的均相、多相反应机制和动力学、大气化学反应模式、气溶胶化学,酸沉降化学等;平流层中的化学,包括臭氧层破坏的化学机制,臭氧洞的形成机制以及全球气候变化中的化学问题等。最后,还介绍了大气中的放射性污染物质。

高等学校教材

大 气 环 境 化 学

唐孝炎(主编) 李金龙 栗欣 陈旦(参)

高等教育出版社 出版

新华书店总店北京科技发行所发行

河北省香河县印刷厂印装

开本 787×1092 1/16 印张 22 字数 510 000

1990 年10月第1版 1990年10月第1次印刷

印数0001—1 310

ISBN 7-04-002878-6/K·135

定价 4.75元

前 言

我们自 1975 年起开始进入了大气环境化学的研究领域,并通过资料的收集,深深体会到这是一门正在蓬勃发展、极有意义和极有前途的学科。在收集资料和从事实际工作的基础上,自 1978 年起我们为历年研究生和本科生开设了大气污染化学、大气化学等课程,也曾经为一些短期培训班和从事大气环境研究和实际工作的科学技术人员讲授过有关的大气环境化学的知识,效果较好。

本书初稿于 1984 年写成。但由于 80 年代大气环境化学发展极其迅速,内容日新月异,我们一直想在原稿基础上尽量收入最新成就,加之其他各种原因,使本书的出版一拖再拖,延至今日。

全书共有八章。其中,绪论、第一、二、三、六、七章由唐孝炎教授编写;第四章由李金龙副教授编写、第五章由栗欣副教授编写、第八章由陈旦华副教授编写。张远航同志参加了第六章编写工作,全书由唐孝炎教授审核。

本书是以大专院校大气环境、环境化学专业的研究生和本科生为主要对象来编写的。侧重于论述大气中的化学过程。使用者需具有一般的大学化学基础知识。考虑到本书对环境工程、大气物理等非化学专业的适用性,尽量避免涉及较深化学理论基础的内容,例如分子光谱、微观化学动力学等,因此在使用时,可以根据情况加以增删。本书可作高等院校环境科学系、环境工程系、化学系有关专业的教材,亦可以供环境保护和气象等部门有关科技人员参考。

本书承南开大学戴树桂教授、北京大学陈静生教授、中国环境科学研究院王文兴研究员、吉林大学岳贵春副教授审阅。高等教育出版社的张月娥副编审和陈文同志为本书的写成和出版给予了很大支持和帮助。在此表示衷心的感谢。

由于大气环境化学是一门新兴的仍在发展中的学科,许多论点尚不够成熟,有些问题尚未有定论,文献资料日新月异。因此,在内容的选取、论点的陈述方面,限于作者的水平难免有谬误及不足之处,欢迎读者批评指正。

作 者

1989 年 9 月

目 录

绪论	1	三、OH 和 HO ₂ 自由基的汇与相互间的转化	23
§ 0-1 大气环境化学的内容、范围和特点	1	四、OH 自由基的重要性	24
§ 0-2 大气环境化学的一般研究方法	3	§ 1-6 大气组分浓度表示方法	25
一、现场实测	3	一、ppm(百万分之一)、pphm(一亿分之一)、ppb(十亿分之一)、ppt(万亿分之一)表示法	25
二、实验室研究	3	二、个数/cm ³ 表示法	25
三、模式计算	6	三、mg/m ³ 、μg/m ³ 表示法	26
§ 0-3 大气环境化学的发展动向	6	参考文献	27
§ 0-4 本书的内容与章节安排	7	第二章 环境大气中的重要污染物	28
一、地球大气环境概貌	7	§ 2-1 大气污染物的来源	29
二、大气中对环境有影响的组分	7	一、人为源(或人为污染源)	29
三、对流层化学	8	二、天然源	31
四、平流层化学	8	§ 2-2 大气污染物的汇机制	31
参考文献	8	一、干沉降(干去除)	32
第一章 地球的天然大气环境	9	二、湿沉降(湿去除)	32
§ 1-1 地球大气层的形成(简述)	9	三、化学反应去除	32
一、地球形成阶段	9	四、向平流层输送	32
二、大气圈由还原性气氛变为氧化性气氛	10	§ 2-3 含硫化合物	32
三、大气圈今日面貌的形成	10	一、二氧化硫(SO ₂)	32
§ 1-2 大气层垂直结构	11	二、H ₂ S 和低价硫化合物	33
一、按气温垂直分布分层——热分层	11	三、低价态硫化物在大气中的性质	35
二、按大气化学成分垂直分布分层	12	四、硫的全球循环	36
三、按大气电离状态的垂直分布分层	13	五、含硫化合物的环境浓度	37
§ 1-3 大气的能量来源	13	§ 2-4 含氮化合物	37
一、太阳辐射	13	一、氧化亚氮(N ₂ O)	38
二、大气成分对太阳辐射的吸收	14	二、一氧化氮和二氧化氮(氮氧化物 NO _x)	38
三、地球与大气的能量平衡	15	三、氨(NH ₃)	41
§ 1-4 地球的大气组成	16	四、氮的大气循环	41
一、大气组分的源、汇和气体循环	16	五、含氮化合物的环境浓度	42
二、停留时间	18	§ 2-5 含碳化合物	43
三、大气组成的分类	20	一、碳的氧化物——CO 和 CO ₂	43
§ 1-5 大气中的自由基	21	二、碳氢化合物(HC)	48
一、OH 和 HO ₂ 自由基在大气中的浓度	21	§ 2-6 含卤素化合物	53
二、OH 和 HO ₂ 自由基的来源	22		

一、卤代烃	53	§ 3-7 有机物—NO _x —空气体系中的化学 ——光化学烟雾	116
二、其他含氯化合物	58	一、光化学污染(烟雾)的化学特征	116
三、氟化物	59	二、光化学烟雾形成的简化机制	119
四、卤素的循环	60	三、有机物的反应(活性)	121
§ 2-7 光化学氧化剂 O _x 和臭氧 O ₃	60	四、臭氧生成的等浓度曲线	121
一、臭氧(O ₃)	60	§ 3-8 含硫化合物在气相中的氧化	123
二、过氧乙酰基硝酸酯(PAN)	66	一、二氧化硫的氧化	123
参考文献	68	二、低价硫化物的氧化	126
第三章 对流层大气中的气相化学转 化	70	参考文献	128
§ 3-1 大气光化学反应基础	70	第四章 大气污染化学模式	131
一、光化学定律	70	§ 4-1 光化学烟雾形成的化学动力学 机理	131
二、光化学的初级过程和量子产额	71	一、特定化学机理	133
三、光化辐射和光化通量	75	二、归纳化学机理	135
四、光化学反应速度	78	§ 4-2 大气中 SO ₂ 氧化机理及氧化速度 的估算	144
五、NO ₂ 的光解常数	80	一、光化学氧化	144
§ 3-2 大气中重要气体的光吸收	84	二、均相氧化	146
一、二氧化氮的吸收特性	85	三、液相氧化	148
二、O ₃ 的光吸收	87	四、SO ₂ 在颗粒物表面上的氧化	150
三、SO ₂ 的光吸收	89	§ 4-3 化学反应机理中物种浓度的计 算	150
四、HCHO 的光吸收	90	一、拟稳态近似处理	151
§ 3-3 NO、NO ₂ 和 O ₃ 的基本光化学 循环	90	二、Gear 数值算法	153
§ 3-4 对流层清洁大气中的化学和光 化学过程	92	三、Runger-Kutta-Merson 法(简称 RKM 法)	155
一、清洁大气中的基本化学过程	92	四、Sklarew 法(简称 SK 法)	156
二、NO 在清洁大气化学过程中的作 用	93	五、小参数法(SPM)	156
§ 3-5 有机物的大气化学反应	94	§ 4-4 复杂化学反应机理的特性分析	158
一、寿命与半寿期	95	一、计数物种的概念	159
二、与 OH 基的反应	97	二、计数物种分析法的应用	160
三、与 O ₃ 的反应	103	参考文献	163
四、与 NO ₃ 的反应	106	第五章 气溶胶化学	164
五、含氧有机物的反应	108	§ 5-1 引言	164
§ 3-6 含氮化合物的化学	110	一、基本概念	164
一、NO 的化学反应	110	二、气溶胶粒子的来源与汇	166
二、NO ₂ 的化学反应	112	三、气溶胶粒子对人体的危害	169
三、亚硝酸(HONO)的化学反应	113	§ 5-2 气溶胶的粒径分布	171
四、硝酸(HNO ₃)的化学反应	114	一、气溶胶粒径分布函数的表示方法	171
五、过氧乙酰基硝酸酯(PAN)	114	二、气溶胶粒子的三模态及其特性	174
六、烷基硝酸酯(RONO ₂)	115		

§ 5-3 气溶胶粒子的成核作用	177	参考文献	286
一、气溶胶粒子的均相成核——由气 体分子形成新核	177		
二、气溶胶粒子的非均相成核	181		
§ 5-4 气溶胶粒子的化学组成	182		
一、气溶胶粒子中的离子成分	183		
二、气溶胶粒子中的有机物——颗粒 有机物	187		
三、气溶胶粒子中的多环芳烃	191		
四、气溶胶粒子中的微量元素	202		
§ 5-5 气溶胶粒子污染来源与贡献的研 究	203		
一、相对浓度法	204		
二、富集因子(EF)法	207		
三、相关分析法	209		
四、化学元素平衡法(CEB)	210		
五、因子分析法	214		
参考文献	224		
第六章 酸沉降化学	226		
§ 6-1 引言	226		
§ 6-2 酸雨研究概况	227		
§ 6-3 降水的化学性质	228		
一、降水的化学组成	229		
二、降水的 pH 值	232		
三、降水化学组成的时空变化	237		
四、降水中离子成分的相关性	242		
§ 6-4 降水的酸化过程	245		
一、质量传输动力学	246		
二、云内清除过程	248		
三、云下清除过程	251		
四、云内和云下清除过程的比较	257		
§ 6-5 大气水相中酸性物质的形成	258		
一、酸性物质在气相中的转化反应	259		
二、气、液吸收平衡和液相化学平衡	260		
三、大气中的液态水	264		
四、大气水系统中的化学	267		
五、液相硫化学反应动力学	271		
六、液相氮化学反应动力学	277		
七、液滴中各物种浓度的变化	278		
§ 6-6 雾、露、霜的化学组成	280		
§ 6-7 干沉降	283		
		第七章 平流层化学	289
		§ 7-1 平流层化学发展概况	291
		§ 7-2 平流层化学简述	291
		一、平流层臭氧的基本光化学反应	291
		二、各活性物种的源、汇和储库	293
		§ 7-3 大气中源气体及其他气体的变化 对平流层臭氧的影响	299
		一、含氯氟烃类	299
		二、含氮化合物	302
		三、甲烷(CH ₄)	305
		四、二氧化碳(CO ₂)	305
		五、溴(Br)	307
		§ 7-4 南极“臭氧洞”现象及其解释	308
		一、臭氧“洞”的发现	308
		二、南极臭氧洞现象的解释	310
		三、有关臭氧洞形成的化学机制	310
		四、有关臭氧洞形成的动力学机制与 光化学机制	312
		§ 7-5 臭氧浓度的全球趋势	313
		参考文献	315
		第八章 大气放射性污染	317
		§ 8-1 大气放射性概述	317
		一、放射性	317
		二、放射性衰变	318
		三、核反应	319
		四、放射性量度单位	320
		五、大气放射性物质的类型	321
		§ 8-2 大气的天然放射性	322
		一、宇宙辐射	322
		二、宇生放射性核素	324
		三、陆生气体放射性核素	326
		四、大气天然辐射源当前的照射状况	328
		§ 8-3 大气的放射性污染	329
		一、人工放射性物质的来源	329
		二、大气放射性污染物的归宿	334
		三、大气放射性污染对人的危害	335
		参考文献	336
		附录一 电磁波谱各波段的典型波长、 频率、波数和能量	337

附录二	近似键裂解能	337	速度常数	341
附录三	气相反应中的一些常见转换因子	340	附录五	一些基本物理常数
附录四	大气中一些有机化合物同 OH、O ₃ 和 NO ₃ 在室温(298 K)下的		附录六	用于构成十进倍数和分数单位的词头
				343

绪 论

大气环境化学是研究对环境有重要影响的大气组分在大气环境中的化学行为的科学。它是在环境空气污染问题提出之后,尤其是在世界上几次大的空气污染事件出现之后,随着控制和防治空气污染的需要而发展起来的,至今只有数十年的历史。近年来大气环境化学发展十分迅速,已经成为大气科学和环境科学的重要分支。

§ 0-1 大气环境化学的内容、范围和特点

大气环境化学的研究内容及范围是随着环境化学和大气化学的形成、发展,以及科学技术的发展而逐步发展的。

早在12世纪,一位哲学家、科学家 Moses Maimonides(1135~1204)已经关注到了环境问题,他指出城市空气与乡村空气有差别,且空气的变化已经对居民产生了影响。13世纪由于用煤代替木材作燃料,在伦敦出现了空气污染问题,但当时并未引起重视。直到1952年导致4000人死亡的伦敦烟雾事件和1944年洛杉矶造成植物损害的光化学烟雾事件出现后,环境空气污染问题才受到了重视,大气环境的研究也蓬勃地开展起来。伦敦烟雾事件使人们注意到危害最严重的不是由煤燃烧排放的二氧化硫(SO_2),而是由二氧化硫在大气中经过化学转化而产生的硫酸烟雾(气溶胶)。洛杉矶烟雾事件的研究使人们进一步认识到大气中的化学物质可以通过光的作用使之转变成另一种或多种对环境产生更大影响的物质。更深入的研究,又发现大气中存在着多种自由基,它们是环境大气中的重要活性组分,并参与各种光化学和化学反应,从而导致大气中各种物质的一系列化学变化。上述事实都说明了大气中不是只有扩散、迁移等物理过程而是自始至终充满了活跃的化学过程,这些化学过程改变了原来大气组分的性状,改变了环境大气的质量,更由于物理过程的作用而使改变后的大气传播到上、下、左、右和更远的地方,以致局部的环境问题可以扩展成为区域的、甚至是全球的环境问题。大气环境中的化学问题也就从50年代开始,越来越受到了人们的重视。近十余年来,酸雨问题的发现,又推动了大气环境化学由单纯研究大气气相中的均相化学转化问题而转向研究液相和多相反应的化学。由于南极臭氧洞的出现以及微量温室气体浓度增长所引起的对气候变暖的关注,使平流层的化学又有了迅速的发展。大气环境化学也就在这种情况下迅速发展和成长,其研究内容、对象、范围也随之而不断扩展。

目前,已经可以认为:从大气环境化学所研究的内容、对象和范围的广度,研究涉及的理论深度以及所需解决和阐明的的问题的重要性来看,大气环境化学已经成长为具有一定特色的、其他分支学科无法替代的、大气环境学科的一门分支学科了。当然,随着研究的不断深入、测试技术的进一步发展,可以预期,大气环境化学的研究对象、内容和范围还将会继续有所扩展。

大气环境化学主要研究大气中对环境有影响的重要组分在大气中的来源、存在形式, 迁移过程中的化学转化、归宿以及对大气质量的影响等。它的研究内容与大气化学类似, 只是研究对象侧重于大气中对环境有影响的物质, 而研究角度侧重于环境。它的研究对象既包括大气中的气态物质, 也包括大气中的颗粒物质和大气降水等; 既包括人们所公认的大气污染物, 如, 二氧化硫(SO_2)、氮氧化物(NO_x)、一氧化碳(CO)、光化学氧化剂(O_3)和大气放射性物质等; 也包括对全球环境产生影响的微量气体, 如, 二氧化碳(CO_2)、甲烷(CH_4)、氟氯烃类(CFC_x)等; 还包括大气中的不稳定组分, 大气自由基等。这些组分在大气中随着空气的输运而迁移时, 往往伴随着一系列的化学变化, 了解和掌握它们在大气中的动态变化过程, 研究其产生和消失的化学反应机制、存在状态和结构以及质的和量的变化都是大气环境化学中的重要课题, 并对于控制环境污染, 保护大气质量具有重要的实际意义, 对于环境科学尤其是大气化学和环境化学的发展具有重要的理论意义。

按照大百科全书对环境的定义, 环境是指围绕着人群的空间及其中可以直接、间接影响人类生活和发展的各种自然因素的总体。大气环境化学研究的范围应该是对人类有直接、间接影响的地球大气。具体地说, 也就是对流层和平流层大气。即 50 km 高度以下的大气层(见图 0-1)。

众所熟知的伦敦烟雾、光化学烟雾、酸雨等环境问题中的化学属于对流层化学的范畴。臭氧层破坏问题中的化学则属于平流层化学的范畴, 微量温室气体问题则兼而有之。而对流层与平流层化学之间又相互有影响及联系。

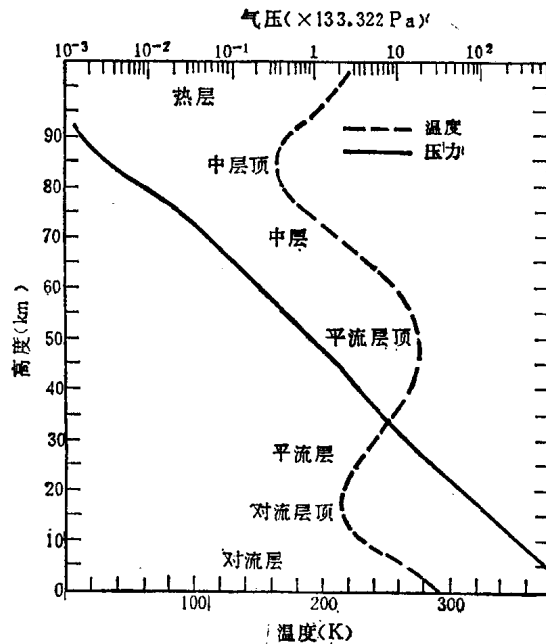


图 0-1 大气层温度和压力随高度变化曲线和大气分层

大气环境化学区别于其他化学学科的特点是: (1) 大气本身是氧化性的介质, 发生在大气中的化学过程往往倾向于由低氧化态不断走向高氧化态。(2) 由于太阳辐射的作用, 大气中的

热化学过程往往与光化学过程结合在一起,光化学反应在大气环境中占有较重要的地位。(3)由于大气始终处在物理、化学的非平衡状态,大气中发生的化学过程主要考虑的不是化学平衡问题,而是反应速度问题。(4)大气中含有多种反应,各物种之间并非孤立的,往往通过大气自由基相互间有密切联系,大气中的化学反应是十分复杂的。(5)由于大气中的化学过程是在一定气象条件下进行的,在现场实验研究中,必须考虑气象条件的因素。因此,往往需要与大气物理和计算数学等学科紧密配合。

§ 0-2 大气环境化学的一般研究方法

大气环境化学的研究方法很多,目前看来,主要可概括为以下三类。

一、现场实测

现场实测是指在所研究地区采用实地布点、采样或直接测量的办法取得所需污染物的直接数据。一般用于:(1)了解大气污染物浓度的时空分布和变化规律。(2)同步测定反应物和产物,从中找出化学转化的相互关系。现场实测对于了解大气污染物的时、空分布和变化规律是最直接的手段,能得到真实的第一手资料。一般的实测,可以在地面进行(布设地面监测点),也可在水上进行(船、海洋工作台)。取空中数据时,近年来除应用飞机观测和采样外,还应用了人造卫星探测及各种遥感手段。现场实测是了解真实大气的最直接的手段。不过,大面积现场实测,往往需要较多的人力、物力和时间,且要选择合适的气象条件和地点,因此往往只能有限度地进行。

二、实验室研究

目前在大气环境化学方面开展的实验室研究主要分成三类。

(一) 大气中微量物质分析方法和技术的研究

大气中微量物质分析方法和技术的研究包括常规分析方法灵敏度、准确度的提高,新测试方法的研究以及大气中不断发现的新痕量物质和自由基浓度的测定等。

近年来,新的测试技术在原有的化学发光、荧光,富里叶红外光谱、色谱-质谱联用等技术的基础上又有了很大的发展。如,色谱和多级质谱的联用、等离子体光谱与质谱的联用。尤其是激光技术的发展,如,可调谐二极管激光光谱(TDLS)就是用激光光源代替红外宽谱光源,大大提高了检测的灵敏度,现已应用于大气中多种痕量气态物质的测定。如硝酸(HONO_2)、亚硝酸(HONO)、一氧化氮(NO)、二氧化氮(NO_2)、过氧乙酰硝酸酯(PAN)和过氧化氢(H_2O_2)等。在大气自由基的测定方面,也发展了激光诱导荧光(LIF)、激光光子吸收及电子自旋共振(ESR或EPR)等方法。有关这些方法的详细内容可以在专业书刊上找到,这里不作详细介绍。

(二) 基础研究

基础研究包括大气中各种基元反应、光解反应和自由基反应的实验室研究,反应动力学常数

的测定、气态物质溶解度的测定,气溶胶粒子的动态学数据测定等。这类工作或是由于大气中的某些特殊物质过去未具有该种基础数据,或是由于已有的数据不够精确或条件不适用因而需要大气化学家根据研究的要求自行进行测定。

(三) 实验模拟

由于现场实测受气象条件、地形条件和污染源条件的限制、难以人为地控制和改变条件,因此要从现场实测进行规律性研究是极其费力的,为此发展了实验模拟研究。

实验模拟,目的是排除掉复杂的气象、地形等因素的影响,单纯模拟大气中的化学过程,以便由复杂的现象中提炼出化学反应的本质。实验条件可以人为地加以控制、改变和重复,因而在进行机理性研究和解决复杂条件下的环境问题时,具有较大的优越性。

常用的实验技术就是所谓的“烟雾箱”(Smog Chamber)实验。用一较大的由惰性材料制成的容器(材料可以是塑料膜、玻璃、不锈钢等)模拟大气层,并用紫外光源模拟阳光辐射。往容器中通入所需研究的气体,观察其反应物和产物随时间的变化,由此得出大气中化学转化的动态规律,为污染防治对策提供科学依据。烟雾箱的实验数据还可以作为模式的验证用。这类烟雾箱实验在世界各地已较广泛地应用,且大多根据各自要求和条件自行设计制造。图0-2示出北京大学自制聚四氟乙烯薄膜室内型光化学烟雾箱。图0-3示出日本国立公害所建成的固定式可抽真空、可升温式不锈钢内涂聚四氟乙烯的大型烟雾箱。图0-4示出美国北卡罗来纳大学的室外大型烟雾箱(聚四氟乙烯薄膜)。这些烟雾箱已有10年至10余年的应用历史。此外,烟雾箱还可做成可移动型,直接运动实验地点,采集现场大气进行模拟实验研究。图0-5是一车载烟雾箱,用于野外实验研究。

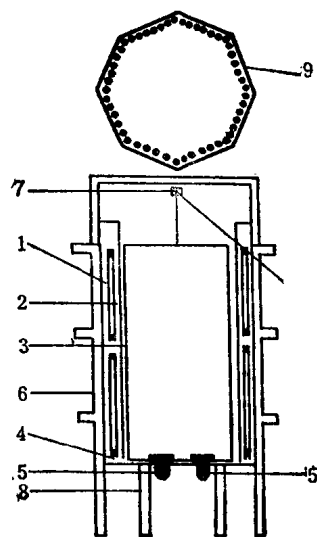


图 0-2 薄膜光化学烟雾箱和光源系统示意图

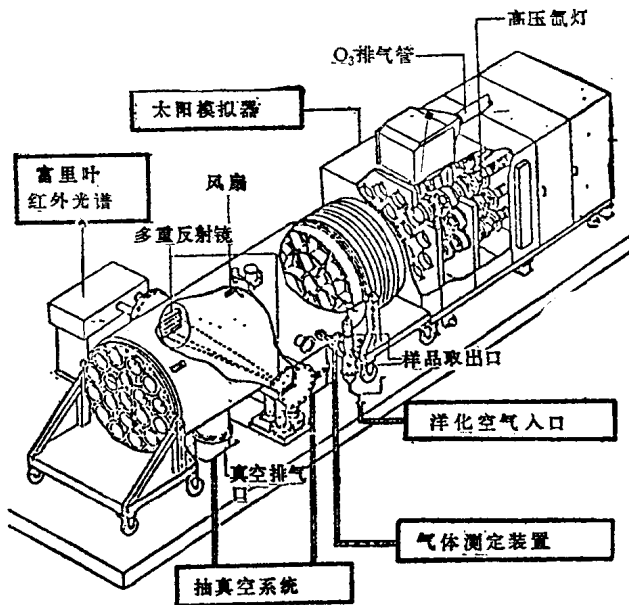


图 0-3 日本国立公害所固定式大型烟雾箱

这类烟雾箱模拟实验的一个显著的问题是壁效应。实际大气是没有边界的,而模拟实验容器即使采用惰性材料仍不可避免器壁的效应;吸收、吸附物质;发生壁上反应;甚至在使用一段时间后器壁还可放出物质。因此,进行模拟实验及使用实验数据时,必须考虑壁效应的问题。

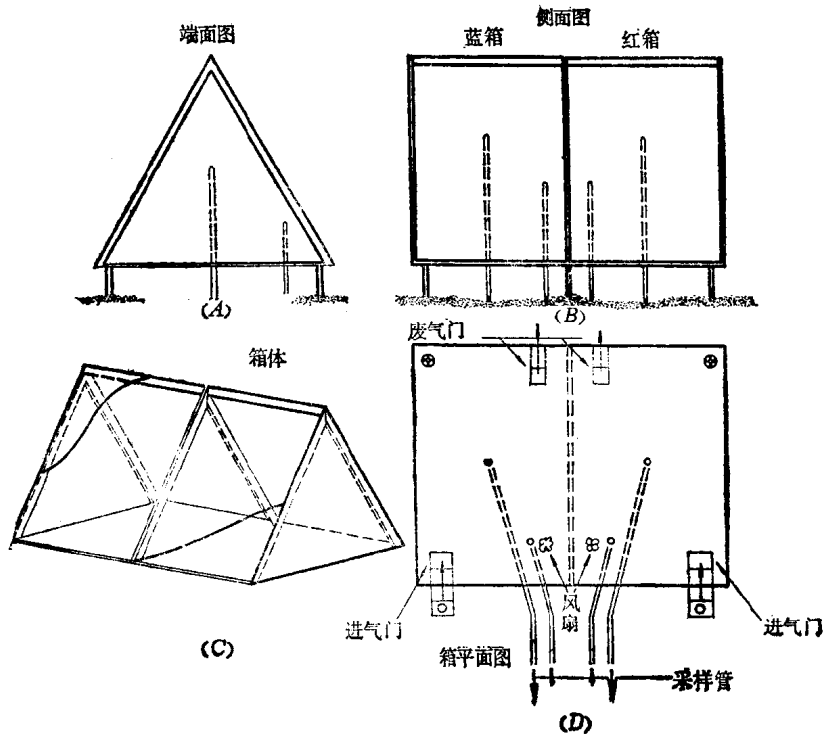


图 0-4 美国北卡罗来纳大学室外烟雾箱

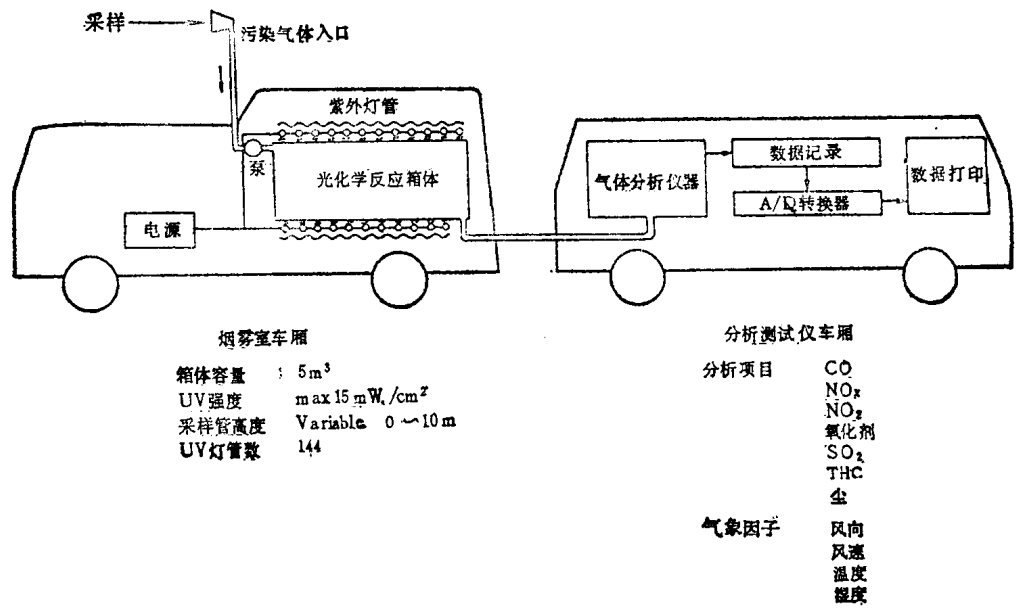


图 0-5 日本汽车研究所移动式车载烟雾箱

三、模式计算

由于大气中存在着相互关连的复杂的化学反应,往往需要用数十甚至数百个以上的反应来描述某些物质在大气环境中生成和消亡的化学动力学过程。在计算机技术比较发达的今天,已经可以通过模式计算的办来处理庞大的化学反应体系。尤其当要描述真实大气情况,需要将物理过程与化学过程结合在一起时,就只有通过模式计算的办才能实现。迄今,模式计算已经成为大气环境研究和大气环境化学研究中必不可少的一种手段,并已获得广泛应用。本书中将专有一章介绍。

上述的各种研究方法,各有短长。在一些大型课题中往往将三者结合运用。在大量现场实测了解了环境污染物在环境中的分布和变化趋势的基础上,利用实验模拟的手段弄清其变化机制,再采用数学模拟和模式计算的办来描述污染物在复杂大气环境中的时、空变化。

1981~1984年我国进行的“兰州西固石油化工区光化学污染规律及防治对策的研究”课题就是将这三种方法有机结合进行的。通过兰州地区的现场观测确定了光化学烟雾污染的存在,测出了主要污染物光化学氧化剂及其前体物,碳氢化合物(HC)和氮氧化物(NO_x)的环境浓度和日变化曲线,了解到该地区具有比外国光化学烟雾污染地区高得多的HC/ NO_x 比。在此情况下,通过室内、外烟雾箱模拟实验找出了高HC/ NO_x 比条件下,生成光化学氧化剂的敏感物质是 NO_x 。再进一步通过模式计算,得到了该地区在不同气象条件和不同源排放条件下,光化学氧化剂可能出现的时、空分布情况,为制定该地区污染控制对策提出了建议。

§ 0-3 大气环境化学的发展动向

前已述及,大气环境化学发展至今只有几十年的历史。从这几十年的发展过程可以看出,早期所建立起来的一些观念,随着研究的拓宽和深入,逐渐发生了变化。有些观念不得不随之进行调整。

例如,对于污染物的概念。多年来逐步形成的观念认为,所谓的大气污染物,必定是由人为源排放或产生的,天然源的排放并不被视为污染。因而在选择背景点或清洁地区时,往往离开工厂区、人烟稠密处而寻找大面积绿地或农村地区。近期的研究结果已经有事实说明,农村、森林、绿地地区排放的天然碳氢化合物可以造成当地的高浓度臭氧的出现。由水稻田、牲畜自然排放的甲烷可以威胁到全球性的气候变化。因此,认为污染物都是来自于人类活动源,或是大气污染物都来自于燃料燃烧的观念需要有所调整。

又如,大气污染类型的概念。由于伦敦烟雾事件是煤燃烧引起,洛杉矶烟雾是汽车尾气引起,两种烟雾性质不同。因此,多年来形成的观念,将前者称为煤烟型,后者称为汽车尾气型。对这两种污染认为是截然不同的。燃煤为主的地区就只需考虑煤烟型污染,汽车不发达地区就不必考虑光化学烟雾。自从对光化学烟雾形成机制研究过程中发现了大气中存在着的OH、 HO_2 等活性自由基,能参与各种大气反应之后,已经发现 SO_2 可以通过自由基的作用转化成硫酸烟雾。

而这些自由基在有碳氢化合物和氮氧化物存在的大气中可以不断生成。于是,煤烟型污染物 SO_2 的化学转化与光化学烟雾的前体物 NO_x 和HC的反应密切相关。燃煤电厂也可以成为光化学烟雾的前体物源,汽车尾气在日光的作用下也有助于硫酸雾的生成,因此污染类型的界限也需要调整。

此外,早期认为是局地污染的问题,如硫酸烟雾,70年代中期酸雨问题出现,说明了酸性物质的输送可以使局地污染变成区域性污染,甚至全球性污染。氟里昂、甲烷等的局地排放也会造成全球性环境问题。大气环境化学的发展也正是从50年代主要研究局地污染,六七十年代逐步趋于区域性环境问题,80年代开始趋于全球性环境问题的路子走过来的。全球性环境问题已日益受到世界各国的重视。当然,重视全球性环境问题,并不等于就没有局地污染和区域性污染,后者仍是存在,仍是值得关注的大事。

以上的例子说明,环境科学的发展速度极快,在观念问题上不能墨守陈规,需要随着科学的进展而逐步的调整。

§ 0-4 本书的内容与章节安排

由于大气环境化学是一门新兴的正在发展中的边缘学科,内容涉及面极广。本书基本目的是以严谨的方式,比较系统地介绍目前大气环境化学的基本内容及有关的基础理论和实践的知识。主要侧重于大气中的化学过程与化学行为。至于大气环境污染物的监测方法、分析方法,以及研究大气化学的具体实验技术,虽然也属于大气环境化学的范畴,但基本上其原理和方法仍应用分析化学或化学动力学的基本原理和技术。因此本书中不做专门介绍,有关内容可参考其他书籍。

本书的内容根据大气环境化学的内容、对象、范围,主要分成下列几个部分:

一、地球大气环境概貌

这部分包括学习大气环境化学所必需具备的大气环境方面的一些基本知识。如,地球大气层的形成,大气层的结构,大气层的能量来源以及大气的化学组成等。其中,大气层的能量来源主要针对大气光化学的需要,介绍太阳辐射。而大气化学组成,则除了介绍天然大气的一般成分外,也将大气中存在的自由基作为大气的一种组分。这部分内容列入本书第一章。

二、大气中对环境有影响的组分

重点介绍对流层大气和平流层大气中对环境有影响的组分。并着重介绍它们的源、汇、循环以及它们在大气环境中的行为、寿命和环境浓度等。这些内容构成本书第二章。

这些组分除了常见的由人为源排放的大气污染物外,还包括了由天然源排放的对环境产生影响的、以前不认为是“污染物”的微量气体。气溶胶(颗粒物)由于其独特的性质另章叙述。大气放射性物质则由于其本身的特殊性以及需要专门的放射性知识,本书最末单设一章(第八章)

论述。

三、对流层化学

对流层化学是指大气污染物在对流层大气中的各种化学行为。包括形成、消耗、相互作用、转化等,并着重于化学转化的动力学和机制。在对流层大气中比较活跃的大气组分有:硫氧化物、氮氧化物、碳氢化合物和颗粒物等。它们在对流层大气中的化学过程导致了硫酸烟雾、光化学烟雾以及酸雨等环境污染问题。

本书将这部分内容分在第三、四、五、六章中。在章节的处理上,考虑到气溶胶和酸雨污染是近年来众所关注的环境问题,研究十分活跃,内容可以自成体系。从化学反应的研究来看,气相均相反应研究开展较早,也较成熟。而液相反应及多相反应是随着酸雨及颗粒物问题而发展起来的,因而,在第三章中只安排了光化学反应以及气相反应,而液相和多相反应则结合气溶胶化学和酸沉降化学在第五和第六章介绍。化学反应模式专门列为一章——第四章。由于该章介绍的模式以对流层中气相反应机理为主,因而将此章排列在气相反应之后,以便于内容的衔接。但是,第四章中也涉及液相反应和表面多相反应,在使用此书作为教材时,可以将这部分内容与酸沉降化学和气溶胶化学的章节结合讲授;也可以将第四章全部内容放在第六章后讲授,视情况而定。需要指出,大气化学模式章中述及的一些原理对平流层化学也适用。

四、平流层化学

有些大气组分在对流层大气中并不活跃,当输入平流层后,在平流层的大气条件下,发生了各种化学变化,导致了平流层中臭氧层发生变化。当前众所瞩目的南极臭氧洞问题即属此范围。第七章将介绍导致臭氧层变化的各种化学物质及变化的化学机制,并将以当前国际上瞩目的氟氯烃类为重点。需要指出的是,平流层化学,实际上是对流层的化学物质对平流层的影响,也是对流层与平流层之间相互作用的化学。

参 考 文 献

1. 唐孝炎, 陈旦华, 大气污染化学研究概况, 环境化学, 1,3,179(1982)
2. 唐孝炎等, 光化学烟雾箱的试制和性能实验, 环境化学, 1,5,344(1982)
3. 中国环境科学研究院, 北京大学技术物理系等, 兰州西固地区光化学污染规律及防治对策的研究, 中国环境科学, 5,2,1(1985)
4. 中国大百科全书大气科学、海洋科学、水文科学卷, P. 86 大气化学条目
5. Corrin, M. L. Atmospheric Chemistry, Journal of Chemical Education, 55,4,210(1978)
6. Junge, C. E. Air Chemistry and Radioactivity, Academic Press, New York, 1963
7. Thrush, B.A., Recent Developments in Atmospheric Chemistry, Nature, 276, 5686, 345(1978)
8. Chameides, W. L. and D. D. Davis, Chemistry in the Troposphere, Chem, Engineering News, 60,40,39(1982)
9. Gertler, A. W. et al, Studies of Sulfer Dioxide and Nitrogen Dioxide Reactions in Haze and cloud, in Chemistry of Particles, Fogs and Rain, J.L. Durham, Ed., Acid Precipitation Series, vol. 2, J. I. Teasley, Series Ed., Butterworth, Boston, M. A., (1984)
10. Akimoto, H. et al, Design and Characterization of the Evacuatable and Bakable Photochemical Smog Chamber, Environ. Sci. Technol. 13,471(1979)

第一章 地球的天然大气环境

大气是指包围在地球表面并随地球旋转的空气层。它不仅是维持生物圈中生命所必需的,而且参与地球表面的各种过程,如水循环、化学和物理风化、陆地上和海洋中的光合作用及腐败作用等,各种波动、流动和海洋化学也都与大气活动有关。

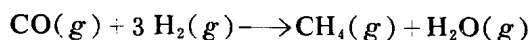
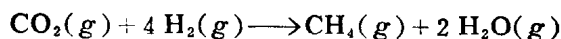
地表大气平均压力为1个大气压,相当于每平方厘米地球表面包围1034g空气。地球总表面积为510100934平方公里,所以大气总质量约为 5.2×10^{15} 吨,相当于地球质量的 10^{-6} 倍。大气随高度的增加而逐渐稀薄,50%的质量集中在30km以下的范围内。高度100km以上,空气的质量仅是整个大气圈质量的百万分之一。

§ 1-1 地球大气层的形成(简述)

地球表面大气的形成与地球的演化过程密切相关,大致经过三个阶段:

一、地球形成阶段

地球曾经是一个熔融的球体,外面包围着一层原始大气,其成分主要是氢气(H_2)、氦气(He),并含有氮气(N_2)、水蒸气(H_2O)和二氧化碳(CO_2)等。以后地球逐渐冷却凝固,表面形成了地壳,而被吸附或包藏在地球内部的一些液体和气体则通过火山活动的形式逸出地球表面。逸出的气体主要是氢气,水蒸气和一氧化碳。因为地壳相对是冷的,气体一到表面就很快冷却,其中大部分水汽凝结成水,形成了水圈。一氧化碳和二氧化碳则按下列方式还原为甲烷(CH_4):



N_2 也部分还原为氨(NH_3),如图1-1所示。这个阶段大气的主要成分是 CH_4 , H_2 ;次要成分是 H_2O , N_2 , NH_3 , Ar, H_2S 。大气圈处于还原性气氛之中。

通过水的光化学分解: $H_2O + h\nu \longrightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2$, 大气中氧气(O_2)逐渐增长。这时在地球内部的熔融体开始了元素的原始地球化学分异过程,即在熔融的原始地球物质Fe—Mg—Si—O—S体系中,氧的数目逐渐超过硫,但此时氧和硫的含量还不足以同全部能形成阳离子的元素结合。由于铁的丰度最大,故氧主要用于使 $Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+}$,这就导致体系中产生了铁镁硅酸盐,铁的硫化物和金属铁三种互不混溶或部分混溶的液态相(根据陨石中存在Ni—Fe、硫化物、硅酸盐三个相得出的,也有人做了模拟实验)。由于密度不同,在重力场中较轻的硅酸盐移向上部,而金